(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 11 月 3 日(03.11.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/135645 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 11/06 (2006.01)　*C02F 1/42* (2006.01)
A61L 9/01 (2006.01)　*C02F 1/50* (2006.01)
A61L 9/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/057333

(22) 国際出願日: 2010 年 4 月 26 日(26.04.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): エヴァテック株式会社 (EVATECH corporation) [JP/JP]; 〒2060002 東京都多摩市一ノ宮一丁目４５番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 牧野　和徳 (MAKINO, Kazunori) [JP/JP]; 〒1830036 東京都府中市日新町二丁目１３番地１４ Tokyo (JP). 寺田　稔(TERADA, Minoru) [JP/JP]; 〒2060033 東京都多摩市落合五丁目８番地１９ Tokyo (JP).

(74) 代理人: 相原　礼路(AIHARA, Reiji); 〒1820024 東京都調布市布田四丁目１９番地１　ライオンズプラザ調布３０５ Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

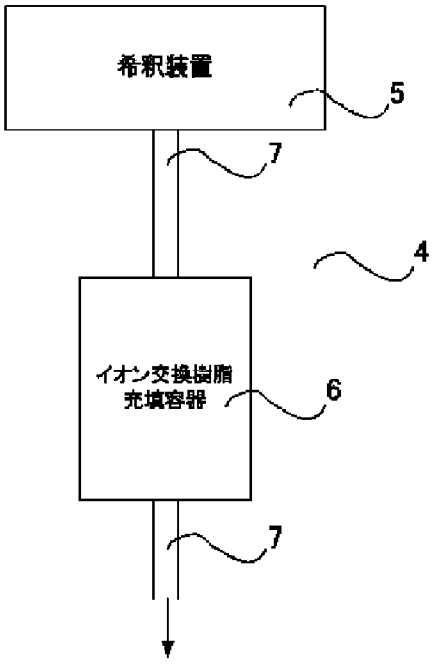
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) **Title**: WEAKLY ACIDIC HYPOCHLOROUS ACID, AND APPARATUS AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 : 弱酸性次亜塩素酸、並びにその製造装置および製造方法

[図2]



5 DILUTION UNIT
6 CONTAINER FILLED WITH ION EXCHANGER

(57) **Abstract**: Disclosed are an apparatus and a method for producing an aqueous hypochlorous acid solution without requiring the use of any acid and without causing the substantial generation of a chlorine gas. Specifically disclosed are: a process for producing weakly acidic hypochlorous acid, which involves a step of treating a hypochlorous acid salt solution with a weakly acidic cation exchange resin; an apparatus for producing weakly acidic hypochlorous acid, which involves a weakly acidic cation exchange resin; a container for producing weakly acidic hypochlorous acid, which involves calcium hypochlorite and a weakly acidic cation exchange resin having a buffering function at about pH 5; and weakly acidic hypochlorous acid produced by the process.

(57) 要約:　本発明は、酸を使用することなく、かつ実質的に塩素ガスを発生することなく次亜塩素酸水溶液を製造するための装置及び方法を提供することを目的とする。　本発明は、弱酸性次亜塩素酸の製造方法であって、次亜塩素酸塩溶液を弱酸性陽イオン交換樹脂で処理する工程を含む製造方法を提供する。また、弱酸性陽イオン交換樹脂を備える弱酸性次亜塩素酸の製造装置を提供する。さらに、次亜塩素酸カルシウムと約ｐＨ５で緩衝作用を持つ弱酸性陽イオン交換樹脂とを含む、弱酸性次亜塩素酸の製造のための容器を提供する。さらに、上記方法によって得られた弱酸性次亜塩素酸を提供する。

WO 2011/135645 A1

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

弱酸性次亜塩素酸、並びにその製造装置および製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、次亜塩素酸水溶液の製造装置および製造方法に関する。より詳細には、本発明は、酸を使用することなく、かつ実質的に塩素ガスを発生することなく次亜塩素酸水溶液を製造するための装置および方法に関する。

背景技術

[0002] 以前より、次亜塩素酸は、殺菌作用を有することが知られている。このため、次亜塩素溶液は、多種多様な分野において利用されており、水道水の殺菌および食品の殺菌などにも利用されてきた。

[0003] この次亜塩素酸の殺菌効果は、次亜塩素酸ナトリウムなどの次亜塩素酸塩、水および酸の反応により、次亜塩素酸イオンと水素イオンが結合して生成される分子状の次亜塩素酸によって発揮される。

[0004] 次亜塩素酸を殺菌目的で使用する場合、一般に、非解離の分子状の次亜塩素酸の状態が最も殺菌効果が高いことが知られている。また、次亜塩素酸ナトリウムなどから製造される次亜塩素酸塩溶液は、その溶液のpHにより、殺菌効果が著しく変動することが知られている。一般に、アルカリ性のpHでは、次亜塩素酸が次亜塩素酸イオンとして存在し、殺菌効果は低い。一方、酸性のpHでも、殺菌効果は低く、さらに塩素ガスを発生してしまう。通常、次亜塩素酸において、そのpHがおよそ5.5のときに、分子状の次亜塩素酸の存在率が高いと考えられている。したがって、次亜塩素酸を殺菌目的で使用する場合、pH5.5程度の弱酸性の次亜塩素酸として使用される。

[0005] 一方、次亜塩素酸ナトリウム水溶液は、アルカリ性の溶液として製造される。また、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、一般的に殺菌水とて使用される濃度である50～100ppmまで希釈しても、pHは、8.5～9.5程度までしか下がらない。このため、次亜塩素酸を殺菌目的で使用する場合、殺菌効果の高いpH

までpHを下げる必要がある。

[0006] 次亜塩素酸ナトリウム水溶液のpHを下げる方法として、電解法および二液法などが知られている。しかし、電解法は、電解槽を備えた装置を必要とし、メンテナンス費が高価である。また、電極を必要とし、コストもかかる。さらに、電解法では、低濃度の弱酸性次亜塩素酸しか製造することができない。一方、二液法は、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を塩酸と混合することにより、pHを酸性側に調製する方法である。この方法は、塩酸などの酸によりpHを調整しているため、次亜塩素酸ナトリウムと酸とを混合するという工程を含み、安全性の問題が生じる。特に、次亜塩素酸ナトリウムと塩酸とを混合すると塩素ガスを発生してしまい、非常に危険である。弱酸性次亜塩素酸の製造において、高濃度の次亜塩素酸ナトリウムと酸を原料として使用する限り、危険であることに変わりはない。このため、pHを下げると殺菌力が上がるとわかっていても、pHの調節が難しく、pH値を下げすぎると塩素ガスが発生することから気軽に応用できないという問題がある。したがって、根本的に塩素ガス発生の危険を伴わない製造方法が望まれている。

[0007] 次亜塩素酸ナトリウム水溶液のpHを下げるために、塩酸を使用しない方法として、特許文献1および特許文献2には、イオン交換樹脂を使用した方法が開示されている。特許文献1には、塩酸の代わりに、ミネラルなどの陽イオンを含む水を水素置換型イオン交換樹脂でイオン交換することによりpHを低下させた溶液を使用して、次亜塩素酸ナトリウム水溶液のpH値を下げる方法が開示されている。しかし、この方法では、得られた酸性溶液を次亜塩素酸ナトリウムと混合した後に、pHが塩素ガスを発生してしまう値まで低下しており、塩素ガスの発生を避けられない。特に、全量をイオン交換した場合は、pHが2.7まで低下されることが記載されている。このため、イオン交換により酸性溶液を得た後に、次亜塩素酸ナトリウムと混合する工程を必要とするため、手間がかかってしまう。

[0008] また、特許文献2には、塩類を一切含有しない次亜塩素酸を製造することを目的として、次亜塩素酸を製造するための方法が開示されている。この方法

では、まず次亜塩素酸ナトリウム溶液を水素置換型イオン交換樹脂で処理して金属イオンを水素イオンで置換する。次いで、得られた溶液を陰イオン交換樹脂で処理して、塩素イオンを水酸イオンで置換する工程を有する。したがって、2種類のイオン交換樹脂で処理することが必要であり、この方法も手間がかかり、次亜塩素酸のpHの調整が困難である。また、次亜塩素酸ナトリウム溶液を水素置換型イオン交換樹脂で処理すると、液性が強酸性となり、殺菌効果が低下してしまうことが開示されている。さらに、塩素ガスの発生を避けられない。

[0009] 上記の通り、酸を使用することなく、かつ実質的に有毒な塩素ガスを発生することなく、弱酸性次亜塩素酸を製造する装置および方法が望まれている。次亜塩素酸は、特にpHを5～7程度にした場合、塩素ガスを発生することなく、安全かつ強力な殺菌効果を有する。したがって、このようなpHの弱酸性次亜塩素酸を容易かつ安全に製造する装置および方法が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平6－206076号公報

特許文献2：特開2009－274950号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] したがって、本発明は、酸を使用することなく、かつ実質的に塩素ガスを発生することなく次亜塩素酸水溶液を製造するための装置および方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、pH5近辺で緩衝作用を持つ弱酸性陽イオン交換樹脂を使用することにより、酸を使用することなく、および塩素ガスを発生するような値までpHを低下させることなく、次亜塩素酸水溶液を製造する方法を提供する。

[0013] すなわち、本発明は、弱酸性次亜塩素酸の製造方法であって、次亜塩素酸

塩溶液を約pH5で緩衝作用を持つ弱酸性陽イオン交換樹脂で処理する工程を含む、製造方法を提供する。

[0014] また、本発明は、次亜塩素酸塩が次亜塩素酸カルシウムであることを特徴とする、上記製造方法を提供する。

[0015] また、本発明は、弱酸性陽イオン交換樹脂で処理した後の弱酸性次亜塩素酸のpHが、pH5.3～pH7.5であることを特徴とする、上記製造方法を提供する。

[0016] また、本発明は、次亜塩素酸塩溶液が、500ppm以上であることを特徴とする、上記製造方法を提供する。

[0017] さらに、本発明は、約pH5で緩衝作用を持つ弱酸性陽イオン交換樹脂を備える、弱酸性次亜塩素酸の製造装置を提供する。

[0018] また、本発明は、上記弱酸性次亜塩素酸の製造装置であって、次亜塩素酸塩溶液の希釈装置と、弱酸性陽イオン交換樹脂が充填された容器とをさらに備えた、上記委弱酸性次亜塩素酸の製造装置を提供する。

[0019] また、本発明は、上記弱酸性次亜塩素酸の製造装置と弱酸性次亜塩素酸を噴霧するための噴霧手段とを備えた、殺菌装置を提供する。

[0020] さらに、本発明は、次亜塩素酸カルシウムと約pH5で緩衝作用を持つ弱酸性陽イオン交換樹脂とを含む、弱酸性次亜塩素酸の製造のための容器を提供する。

[0021] さらに、本発明は、上記製造方法によって製造された、弱酸性次亜塩素酸を提供する。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、酸を使用することなく、および塩素ガスを発生するようなpH以下にpHを低下させることなく、次亜塩素酸水溶液を製造することができる。また、本発明によれば、高濃度の次亜塩素酸水溶液を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]次亜塩素酸カルシウムと弱酸性陽イオン交換樹脂とを含む容器の一例を

示す図。

[図2]本発明の装置の一例を示す概略図。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明者らは、アルカリ性を有する次亜塩素酸ナトリウム溶液を弱酸性イオン交換樹脂で処理することにより、pH5～6程度の弱酸性次亜塩素酸水溶液を得ることができることを見いだした。

[0025] 本明細書において、弱酸性とは、弱酸性～中性の範囲、pHが約5～7.5の値、特に5.3～6.5の値の範囲であることをいう。すなわち、弱酸性とは、アルカリ性の次亜塩素酸塩溶液のpHを下げたときに、塩素ガスを実質的に発生しないpHの範囲をいう。

[0026] 以下、本発明の弱酸性次亜塩素酸の製造方法について、詳細に説明する。本発明の弱酸性次亜塩素酸の製造方法は、次亜塩素酸塩溶液を弱酸性陽イオン交換樹脂で処理する工程を含む。本明細書において、次亜塩素酸塩溶液とは、当業者に一般的に認識されるとおり、次亜塩素酸ナトリウム（NaClO）および次亜塩素酸カルシウム（$Ca(ClO)_2$）などの任意の次亜塩素酸の塩を含む溶液をいう。次亜塩素酸塩は、市販の材料および当業者に周知の方法によって製造された材料を使用することができる。また、溶液は、水などの任意の溶液中のものであることができる。また、緩衝液中の溶液であることもできる。さらに、次亜塩素酸塩溶液には、任意の添加物を含むことができる。たとえば、次亜塩素酸塩溶液には、炭酸水素ナトリウムおよび乳酸カルシウムなどの任意の弱酸塩を含むことができる。このような添加物を含むことにより、次亜塩素酸塩溶液をより殺菌活性の高いpHに調整することができる。

[0027] 本発明の方法において、次亜塩素酸塩溶液は、任意の濃度の溶液を使用することができる。たとえば、市販されている12% 次亜塩素酸ナトリウム溶液を希釈して、10～10000ppm以上の濃度、たとえば100、200、500、1000および10000ppmで使用することができる。本発明の方法によれば、10000ppmといった従来の方法では製造することができない濃度の弱酸性次亜塩素酸を製造することができる。また、殺菌目的で実際に使用される濃度である50～200ppm

の濃度の弱酸性次亜塩素酸を直接製造することもできる。

[0028] また、次亜塩素酸塩溶液は、本発明の製造方法を実施する際に、調製することもできる。次亜塩素酸ナトリウムのように溶液として製造される塩だけでなく、固体の塩を使用することもできる。たとえば、次亜塩素酸カルシウムのような固体を溶液に添加することにより、次亜塩素酸塩溶液を調製することができる。

[0029] 本発明の方法では、弱酸性陽イオン交換樹脂を使用する。弱酸性陽イオン交換樹脂は、カルボン酸基（－COOH）を交換基として持つ陽イオン交換樹脂であり、弱酸性を示す樹脂である。弱酸性陽イオン交換樹脂は、NaOHなどの塩基および$NaHCO_3$のような弱酸の塩を交換することができる。本発明の方法において、当業者に公知の任意の弱酸性陽イオン交換樹脂を使用することができる。本発明の方法によれば、弱酸性陽イオン交換樹脂で処理した後の溶液のpHは、pH5.3～7.5、たとえばpH5.3～6.5の範囲である。このため塩素ガスを発生するおそれがなく、殺菌効果も高い。

[0030] また、本発明に使用される弱酸性陽イオン交換樹脂は、pH5近辺において緩衝作用を持つイオン交換樹脂である。たとえば、pHを5.3～7.5に保つことができる弱酸性陽イオン交換樹脂が使用される。このような緩衝作用を持つイオン交換樹脂は、過剰な水素イオンを吸着する際に、吸着したナトリウムイオンやカルシウムイオンを放出しながら吸着するために部分的にもPHが5以下に下がることがない。次亜塩素酸塩溶液と緩衝作用を持つイオン交換樹脂との反応において、pHを下げる効果は、この樹脂が担っている。したがって、次亜塩素酸塩溶液のpHを下げる際に、pH5以下となる事が一時的にも部分的にもない。このため、塩素ガスを発生することもない。また、本発明に使用される弱酸性陽イオン交換樹脂は、中性塩には影響を及ぼさない。

[0031] また、本発明の方法において、弱酸性陽イオン交換樹脂は、任意の量で使用することができる。当業者であれば、製造する弱酸性次亜塩素酸の濃度および量などに応じて、弱酸性陽イオン交換樹脂の量を調節することができるであろう。本発明の方法は、たとえ過剰量の弱酸性陽イオン交換樹脂を使用

して次亜塩素酸塩溶液を処理しても、生成される弱酸性次亜塩素酸のpHが低くなりすぎることはないため、非常に安全である。

[0032] 次亜塩素酸ナトリウムによる漂白は、溶存塩素による塩素化反応によると考えられる。また、漂白力は、溶存塩素＞次亜塩素酸ナトリウム＞次亜塩素酸の順序であると考えられる。本発明の方法によれば、溶存塩素を実質的に生成することなく弱酸性次亜塩素酸を製造することができるため、漂白効果を有さない弱酸性次亜塩素酸を得ることができる。また、上記の通り、溶存塩素が実質的に生成しないため、塩素化反応が生じない。溶存塩素が多い場合は、臭気も大変強いものとなるが、本発明の方法によれば、溶存塩素を実質的に生成することなく弱酸性次亜塩素酸を製造することができるため臭気も少ない。

[0033] 対照的に、強酸性陽イオン樹脂を使用して次亜塩素酸ナトリウム溶液を処理した場合、処理後の溶液のpHが3以下になってしまう。このため、殺菌効果も低下し、また塩素ガスも発生してしまう。

[0034] 次亜塩素酸塩溶液の弱酸性陽イオン交換樹脂による処理は、任意の方法で行うことができる。たとえば、弱酸性陽イオン交換樹脂が充填されたカラムに、次亜塩素酸塩溶液を通すことによって処理することができる。また、次亜塩素酸塩溶液を含む容器内に弱酸性陽イオン交換樹脂を投入することにより、バッチ法で処理することもできる。また、ティーバッグのように任意の袋内に弱酸性陽イオン交換樹脂を充填し、次亜塩素酸塩溶液に浸漬することもできる。本発明の方法によれば、次亜塩素酸塩溶液を弱酸性陽イオン交換樹脂で処理するだけで、容易に殺菌効果の高い弱酸性次亜塩素酸を得ることができる。

[0035] さらに、次亜塩素酸カルシウムなどの固体の次亜塩素酸および弱酸性陽イオン交換樹脂の両方を含む袋を使用することができる。たとえば、不織布でできた袋の中に次亜塩素酸カルシウムと弱酸性陽イオン交換樹脂の両方を入れたものを、弱酸性次亜塩素酸を得るために使用することができる。図1には、予め次亜塩素酸カルシウムと弱酸性陽イオン交換樹脂を含む容器の一例を

示してある。図1の上段は、不織布の中に次亜塩素酸カルシウムと弱酸性陽イオン交換樹脂を入れた際の模式図を示している。また、図1の下段は、上段に示した図の開口部を閉じた際の模式図である。不織布の内部に次亜塩素酸カルシウムと弱酸性陽イオン交換樹脂が封止される。容器には、任意の材料を使用することができる。不織布などの水を透過する容器内に次亜塩素酸カルシウムと弱酸性陽イオン交換樹脂を含めることにより、水に浸漬するだけで弱酸性次亜塩素酸を得ることができる。容器は、水を透過する素材でなくてもよい。水が容器内に入ることができる形状であれば、水に浸漬するだけで次亜塩素酸カルシウムと弱酸性陽イオン交換樹脂と接触して弱酸性次亜塩素酸を得ることができる。また、使用時に、容器から次亜塩素酸カルシウムと弱酸性陽イオン交換樹脂を取り出して、水の中に投入することもできる。このような次亜塩素酸カルシウムなどの固体の次亜塩素酸および弱酸性陽イオン交換樹脂の両方を含む袋は、固体の次亜塩素酸カルシウムと弱酸性陽イオン交換樹脂を含んでいるだけなので、使用前に、溶液ではなく固体として製造および保存することができる。固体の次亜塩素酸カルシウムは、任意の形状のものを使用することができる。たとえば、顆粒および粉末を使用することができる。

[0036] 次に、本発明の弱酸性次亜塩素酸の製造装置について、詳細に説明する。本発明の製造装置は、弱酸性陽イオン交換樹脂を備える。本発明の製造装置は、たとえば図2に示したような装置であることができる。図2の装置は、次亜塩素酸塩溶液を貯留し、および希釈するための希釈装置を備える。希釈装置は、希釈装置の次亜塩素酸塩溶液を弱酸性陽イオン交換樹脂が充填されたイオン交換カラムに導入するためのポンプを備え、ポンプを介してイオン交換カラムに接続される。ポンプにより、希釈装置からイオン交換カラムに次亜塩素酸塩溶液が導入され、弱酸性陽イオン交換樹脂で処理されて、弱酸性次亜塩素酸を得ることができる。

[0037] また、本発明の製造装置は、弱酸性陽イオン交換樹脂カラムを通過した弱酸性次亜塩素酸を噴霧するための噴霧手段をさらに備えることができる。こ

のように、噴霧手段を備えることにより、殺菌効果を有する弱酸性次亜塩素酸を空気中に拡散させることができる。このような噴霧手段を備えた装置は、たとえば空気清浄機および空調設備などの機器に組み込むことができ、殺菌装置として使用することができる。噴霧装置は、当業者に公知の任意の装置を使用することができる。たとえば、超音波を利用した噴霧装置を使用することができる。

[0038] 上記のとおり、本発明の弱酸性次亜塩素酸の製造方法および製造装置によれば、溶液のpHを塩素ガスを発生する範囲に低下させることなく、容易に弱酸性次亜塩素酸を得ることができる。また、本発明の弱酸性次亜塩素酸の製造方法および製造装置によれば、下記の実施例に示したように、500ppm以上の高濃度の弱酸性次亜塩素酸を得ることができる。さらに、本発明の弱酸性次亜塩素酸の製造方法および製造装置によって得られた弱酸性次亜塩素酸は、下記の実施例に示したように、従来の弱酸性次亜塩素酸と比較して、漂白活性が低い。特に、1000ppmという高濃度の弱酸性次亜塩素酸であっても、漂白活性を有さない。

実施例

[0039] 1. 材料および方法

特に明記しない限り、実験には以下の材料を使用した。弱酸性陽イオン交換樹脂は、アンバーライトIRC-76（オルガノ株式会社）を使用した。500mlの量の弱酸性陽イオン交換樹脂を1lのカラムに充填して使用した。次亜塩素酸ナトリウム溶液は、市販の12%次亜塩素酸ナトリウム溶液（ツルクロンスーパー、鶴見曹達株式会社を希釈して、または希釈せずに使用した。次亜塩素酸カルシウムは、市販の顆粒剤（東ソー株式会社）を使用した。重炭酸ナトリウムは、市販の重炭酸ナトリウム（高杉製薬株式会社）を使用した。乳酸カルシウムは、市販の乳酸カルシウム（株式会社内藤商店）を使用した。

[0040] 次亜塩素酸ナトリウム溶液の弱酸性陽イオン交換樹脂での処理は、ポンプを弱酸性陽イオン交換樹脂カラムに接続した装置を使用した。貯留部の次亜塩素酸ナトリウム溶液が所望の濃度で弱酸性陽イオン交換樹脂を通過するよ

うに、所定の水量でポンプを使用して次亜塩素酸ナトリウム溶液を弱酸性陽イオン交換樹脂カラムに導入した。希釈のためには、水道水、pH7.5を使用した。

[0041] 溶液pHは、ポータブルpH計HM-30P（東亜DKK株式会社）またはpH試験紙を使用して測定した。次亜塩素酸濃度は、アクアチェックHC（日産化学工業株式会社）を使用して、遊離残留塩素濃度として測定した。

[0042] 2. 弱酸性次亜塩素酸のpH測定

上記12%次亜塩素酸ナトリウム溶液を水で200ppmの濃度に希釈し、弱酸性陽イオン交換樹脂カラムを通した後のpHを測定した。樹脂通過水量は、2.3リットル/分であった。カラムに導入されるときの次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度は、約150～200ppmの濃度であり、pHは、8.7であった。弱酸性陽イオン交換樹脂を通過した後の弱酸性次亜塩素酸の濃度は、約150～200ppmであり、pHは、6.1～7.4であった。以下の表1に一部の結果を示した。

[表1]

	pH	濃度 ppm
希釈水	８．７	約１５０
樹脂生成水	６．１～６．３	約１５０

[0043] 上記12%次亜塩素酸ナトリウム溶液を水で100ppmの濃度に希釈し、弱酸性陽イオン交換樹脂カラムを通した後のpHを測定した。樹脂通過水量は、2.3リットル/分であった。カラムに導入されるときの次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度は、約100ppmの濃度であり、pHは、8.5～8.9であった。弱酸性陽イオン交換樹脂を通過した後の弱酸性次亜塩素酸の濃度は、約100ppmであり、pHは、6.0～6.3であった。以下の表2に一部の結果を示した。

[0044] [表2]

1回目	pH	濃度 ppm	2回目	pH	濃度 ppm
希釈水	8.5	100	希釈水	8.9	100
樹脂生成水	6.0～6.3	約100	樹脂生成水	6.0～6.3	100

[0045] 上記12%次亜塩素酸ナトリウム溶液を水で500ppmの濃度に希釈し、弱酸性陽イオン交換樹脂カラムを通した後のpHを測定した。樹脂通過水量は、2.3リットル/分であった。以下の表3に示すように、カラムに導入されるときの次亜塩素酸ナトリウム溶液のpHは、9.1～9.2であった。弱酸性陽イオン交換樹脂を通過した後の弱酸性次亜塩素酸のpHは、6.1であった。

[0046] [表3]

	pH	濃度 ppm
希釈水	9.1～9.2	約500
樹脂生成水	6.1	約500

[0047] 上記12%次亜塩素酸ナトリウム溶液を水で10,000ppmの濃度に希釈し、弱酸性陽イオン交換樹脂カラムを通した後のpHを測定した。樹脂通過水量は、2.3リットル/分であった。以下の表4に示すように、カラムに導入されるときの次亜塩素酸ナトリウム溶液のpHは、11.4～11.9であった。弱酸性陽イオン交換樹脂を通過した後の弱酸性次亜塩素酸のpHは、7.1であった。

[0048]

[表4]

希釈水濃度	ｐＨ	樹脂通過後のｐＨ
10,000ppm	１１．４～１１．９	７．１

[0049] 上記工程で10,000ppmの濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液から得られた弱酸性次亜塩素酸を、さらに樹脂を通過させた。以下の表5に示すように、カラムに導入されるときの次亜塩素酸ナトリウム溶液のpHは、7.2であった。弱酸性陽イオン交換樹脂を通過した後の弱酸性次亜塩素酸のpHは、5.8～6.5であった。

[0050] [表5]

ｐＨ値	樹脂通過後のｐＨ値	樹脂通過
７．２	６．４～６．５	２回目
７．２	５．８～５．９	２回目

[0051] 本発明の方法および装置によれば、10,000ppmという非常に高濃度でも、抗菌効果を有するpH5.8～6.5の範囲の弱酸性次亜塩素酸を製造することができた。このような高濃度の弱酸性次亜塩素酸は、従来の製法では製造することができない。また、上記実験のいずれにおいても、塩素ガスを発生するような低いpHとなることはなかった。

[0052] 3. 炭酸水素ナトリウムを含む次亜塩素酸ナトリウム溶液のpH測定

上記12%次亜塩素酸ナトリウム溶液100mlに、小さじ一杯（約5g）の炭酸水素ナトリウムを添加して混合した。このとき、溶解していない炭酸水素ナトリウムが残っているため、飽和溶液であることを確認した。この溶液を希釈して、200ppmの濃度の炭酸水素ナトリウム飽和次亜塩素酸ナトリウム溶液を作製し、弱酸性陽イオン交換樹脂カラムを通した後のpHを測定した。樹脂通過水量は、2.3リットル/分であった。以下の表6に示すように、カラムに導入されるときの次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度は、約200ppmの濃度であり、pHは、8.8～8.9であった。弱酸性陽イオン交換樹脂を通過した後の弱酸性次亜塩素酸の濃度は、約200ppmであり、pHは、5.8～6.1であった。

[0053] [表6]

１回目	ｐＨ	濃度 ppm	２回目	ｐＨ	濃度 ppm
次亜希釈水	８．９	２００＜	次亜希釈水	８．８	２００
樹脂生成水	５．８～６．０	２００＜	樹脂生成水	５．９～６．１	２００

[0054] 4. 次亜塩素酸カルシウムと弱酸性陽イオン交換樹脂の反応

以下の3つの実験を行った。

1.顆粒剤の次亜塩素酸カルシウム0.03gを不織布の袋に入れ１００ｍｌの精製水中に入れた。遊離残留塩素濃度は、約200ppmであり、PHは、8.6であった。

2.顆粒剤の次亜塩素酸カルシウム0.03gと弱酸性イオン交換樹脂0.6gを不織布の袋に入れ100mlの精製水中に入れた。遊離残留塩素濃度は、約200ppmであり、PHは、7.3であった。

3.顆粒剤の次亜塩素酸カルシウム0.03g、弱酸性イオン交換樹脂0.6g、および乳酸カルシウム0.6gを不織布の袋に入れ100mlの精製水中に入れた。遊離残留塩素濃度は、約200ppmであり、PHは、5.2であった。

[0055] 上記のとおり、次亜塩素酸カルシウムと弱酸性陽イオン交換樹脂を反応させることにより、容易にpH 5.2～7.3の弱酸性次亜塩素酸を得ることができた。また、弱酸性陽イオン交換樹脂を使用することにより、次亜塩素酸カルシウムの溶液中におけるpHを調整するために、化学反応上の調合比率を考慮する必要がなく、弱酸性次亜塩素酸を得ることができる。

[0056] 5.本発明による弱酸性次亜塩素酸の漂白活性

本発明の方法によって得られた弱酸性次亜塩素酸が漂白効果を有するか否かを調べた。着色した綿の糸を、上記12%次亜塩素酸ナトリウム溶液を500ppmおよび1000ppmの濃度に希釈した溶液に浸した場合は、漂白されてしまった。一方、上記実験で得られた500ppmおよび1000ppmの濃度の弱酸性次亜塩素酸に、着色した綿の糸を浸して1日置いた。1日後でも布は、漂白されにくかった。

[0057] 本発明によれば、酸を使用することなく、かつ塩素ガスを発生することなく次亜塩素酸水溶液を製造することができる。

符号の説明

[0058] 1・・・不織布

2・・・次亜塩素酸カルシウム

3・・・弱酸性イオン交換樹脂

4・・・弱酸性次亜塩素酸の製造装置

5・・・希釈装置

6・・・イオン交換樹脂充填容器

7・・・流路

請求の範囲

[請求項1] 弱酸性次亜塩素酸の製造方法であって、

次亜塩素酸塩溶液を約pH5以上で緩衝作用を持つ弱酸性陽イオン交換樹脂で処理する工程を含む、製造方法。

[請求項2] 前記次亜塩素酸塩が次亜塩素酸カルシウムであることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。

[請求項3] 前記弱酸性陽イオン交換樹脂で処理した後の弱酸性次亜塩素酸のpHがpH5.3～pH7.5であることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。

[請求項4] 前記次亜塩素酸塩溶液が500ppm以上であることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。

[請求項5] 約pH5で緩衝作用を持つ弱酸性陽イオン交換樹脂を備える、弱酸性次亜塩素酸の製造装置。

[請求項6] 請求項5に記載の弱酸性次亜塩素酸の製造装置であって、

次亜塩素酸塩溶液の希釈装置と、

前記弱酸性陽イオン交換樹脂が充填された容器と、

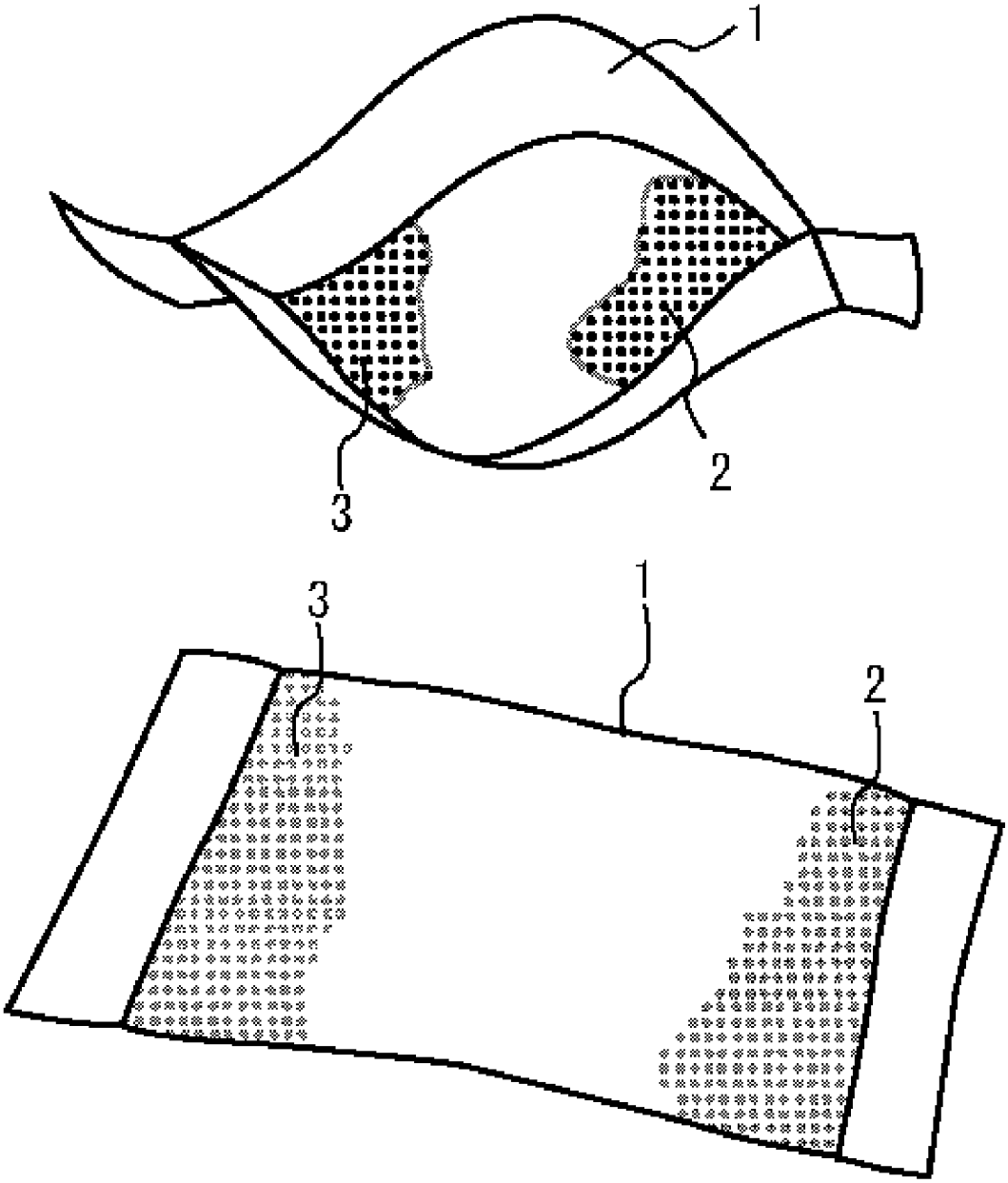
をさらに備えた、請求項5に記載の弱酸性次亜塩素酸の製造装置。

[請求項7] 請求項5に記載の弱酸性次亜塩素酸の製造装置と弱酸性次亜塩素酸を噴霧するための噴霧手段とを備えた、殺菌装置。

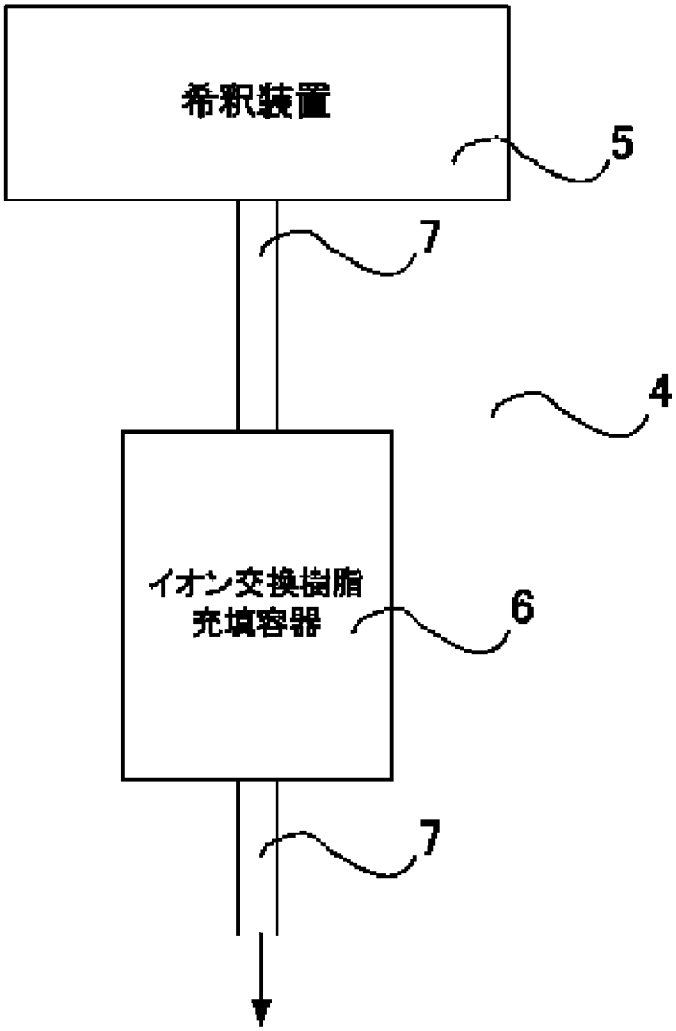
[請求項8] 次亜塩素酸カルシウムと約pH5で緩衝作用を持つ弱酸性陽イオン交換樹脂とを含む、弱酸性次亜塩素酸の製造のための容器。

[請求項9] 請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法によって製造された、弱酸性次亜塩素酸。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/057333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B11/06(2006.01)i, *A61L9/01*(2006.01)i, *A61L9/14*(2006.01)i, *C02F1/42*(2006.01)i, *C02F1/50*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B11/06, A61L9/01, A61L9/14, C02F1/42, C02F1/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-274950 A (Toyohiko DOI), 26 November 2009 (26.11.2009), claims; example 1 (Family: none)	9 1-8
X A	JP 2008-229555 A (Sumitomo Heavy Industries, Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims; examples; table 1; fig. 4 (Family: none)	9 1-8
A	JP 06-206076 A (Tatsuo OKAZAKI), 26 July 1994 (26.07.1994), (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 July, 2010 (02.07.10)	27 July, 2010 (27.07.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/057333

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-237478 A (Kabushiki Kaisha Omuko), 17 September 1993 (17.09.1993), (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５７３３３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B11/06(2006.01)i, A61L9/01(2006.01)i, A61L9/14(2006.01)i, C02F1/42(2006.01)i, C02F1/50(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B11/06, A61L9/01, A61L9/14, C02F1/42, C02F1/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2009-274950 A（土井豊彦）2009.11.26, 特許請求の範囲, 実施例１（ファミリーなし）	9 1-8
X A	JP 2008-229555 A（住友重機械工業株式会社）2008.10.02, 特許請求の範囲, 実施例, 表１, 図４（ファミリーなし）	9 1-8
A	JP 06-206076 A（岡崎龍夫）1994.07.26,（ファミリーなし）	1-9
A	JP 05-237478 A（株式会社オムコ）1993.09.17,（ファミリーなし）	1-9

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０２．０７．２０１０	２７．０７．２０１０

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　８９２６
後藤　政博
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６